

医学部進学課程の化学実習実験に対する工夫(2) : 簡単なエレクトロニクスの利用(2) : 反応速度の測定

著者名(日)	永松 一夫
雑誌名	埼玉医科大学進学課程紀要
巻	4
ページ	A21-A27
発行年	1986-06-30
URL	http://id.nii.ac.jp/1386/00000076/

医学部進学課程の化学実習実験に対する工夫 (2)

簡単なエレクトロニクスの利用 (2)

反応速度の測定

Several Improvements in the Students' Praxis for
Physical Chemistry. (2)

Application of Microelectronic Devices. (2)
Measurement of Reaction Kinetics.

永 松 一 夫
(Kazuo NAGAMATSU)

最近、手軽に利用できるようになった電子技術を、学生の実習実験に応用し、従来は相当の習練を要した測定を簡易化することを試みている。それらの一つとして、今回は新しく組み立てた電子回路を用いた、反応速度の測定について報告する。

この方法はすでに実習の課題として実施し、順調に運営された経験を持つ。その結果
(1) この種の電子装置は化学の実習実験室で長期間使用しても本質的な故障は生じない。
(2) しかし、電子技術化によって測定が簡単になりすぎ、学生にとって化学現象の実体の把握がむしろ困難となるという点に問題があることが分った。

1. はじめに

学生のための化学実習実験を、本学では第1学年に行なっており、しかも物理化学関係を課する第1学年前期は、学生にとっては入学してはじめての第1週から開始されるものである。

したがって化学実験用の諸種のガラス器具、あるいは実習に用いる化学薬品類などに自ら触れた経験を持つ学生は皆無と言える程に少ない。こうした初心者に対して限られた時間内に効率よく実習を行わせるため、初心者が苦手とする滴定などのガラス器具を駆使する方法をなるべく避け、簡単に正確なデータが得られて、しかも内容のレベルを下げぬための方法を工夫している。

この考えの帰結の一つとしてマイクロエレクトロニクス技術の応用がある。本学ではこれを実際

に開発し、他所では行われていない新しいやり方による実習テーマをいくつか設定して実施して

いる。本報では前報¹⁾に引き続いて反応速度の測定法について報告する。

マイクロエレクトロニクス技術（あるいは電子技術）という用語の意味、および実習実験に電子技術を取り入れることの利点と一部の問題点については前報を参照として頂きたい。

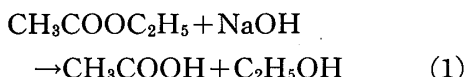
化学反応の速度とその理論的取扱いは、化学熱力学、構造化学と並んで物理化学の三つの柱の一つであるばかりでなく、生命現象を理解して行く上での基礎知識としても重要なものである。

このような観点から、化学反応速度は進学課程の化学実習実験の課題として取り上げたいと考えていたが、操作が容易で、適当な時間内に実験が完了するようなものは見出し難いように思っていた。しかし著名な実習指導書²⁾の中に、実習によく用いられている反応の一つが電気伝導度の測定によっても追跡し得ることの指摘がされていることに気付いた。この数行の記載をヒントとしてま

とめ上げたものが今回報告する新手法であるが、順序として先づ在来の方法の概略を述べ、それに続いて新しい技法を記すこととする。

2. 酢酸エステルのケン化反応の速度

手に入りやすく、取り扱いやすい薬品を用い、しかも測定しやすい速度で進行する化学反応として、実習実験によく用いられる反応に式 (1) に示す酢酸のエチルエステルをカ性ソーダによってケン化する反応がある。



この反応で酢酸エチルエステル、およびカ性ソーダの濃度がそれぞれ a , b であり、時間 t が経過した後の濃度が (この反応では両者が等モルに反応する故) それぞれ、 $(a-x)$ および $(b-x)$ になっていたとするならば、式 (2) が成立する。すなわち

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (2)$$

ここで k は反応の速度定数とよばれる定数である。この反応は式 (2) によって良く書き表わすことができ、典型的な二次反応である。反応を行わせるときの条件を工夫して、エステルとアルカリの最初のモル濃度を等しくした ($a=b$) 場合、式 (2) は変形して式 (3) のように簡易化され、さらに積分の結果、式 (4) が得られる。すなわち

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (3)$$

$$-\frac{1}{(a-x)} = kt + C' \quad (4)$$

式 (4) から明らかなように、最初の濃度を一致させた条件の下では、どちらか一方の濃度の減少 ($a-x$) の逆数と、時間 t の間には直線関係が成り立ち、その傾斜から反応の速度定数が求められる。

在来の実習実験のやり方では最も測定の行ないやすいアルカリ (カ性ソーダ) の減少に着目し、反応中の混合溶液の一部をサンプルとして予め定められた時間ごとに抜きとり、その中に含まれるアルカリ量を滴定によって測定する方法がとられている。ただしこの場合、式 (3) から明らかなように、アルカリの濃度の変化は、アルカリとエス

テルの両液を混合した時点が最も大きく、時間の経過に伴って急速に変化が小さくなって行く。したがって、この実験では実験開始後の早い時期になるべく多くの測定を行なうことが望まれる。その上、このデータを沢山採りたい時点でのサンプルは、当然それ自身速かに変化しつつあるものであるため、サンプル採取後直ちに既知量の酸を加えてアルカリを中和し、サンプル中での反応を停止させておいて、逆に過剰となっている酸の量を滴定して、もとのサンプル中のアルカリ残存量を測る方法が用いられる。

このように、上手な実験者によれば理論値と良い合致の得られる反応ではあるが、操作は「手早く」「手早く」の連続となり、初心者には勝ちな一回の操作の誤りですら全体の段取りを狂わせかねないものである。それに加えて、反応中の混合溶液から次々に測定用のサンプルを抜き取って行くために、最初に反応を開始させる際に十分な量の反応液を用意しておく必要があり、先に引用した実験指導書²⁾によれば、全量500ml で実験を開始し、2分後、5分後、10分後のような間隔で各回50ml のサンプルを抜き取るよう指示されている。これから分るように比較的大量の反応溶液を用いねばならぬにも拘らず、得られる測定値はたかだか10個を超えることが出来ない。

3. 測定の電子技術化

前述の指導書に指摘されているとおり、このエステルのケン化反応は溶液の電気伝導度の測定を用いて追跡することができる。すなわち、この反応におけるイオンの数の変化に着目すればカ性ソーダの減少は OH^- イオンの減少であり、これがそのまま電気伝導度の減少に対応する。したがって、液体の電気伝導度を測定するための容器 (測定用セル) の中に反応溶液を入れて、反応の進行に応じて変化して行く電気伝導度を定められた時間ごとに測定して行けば、最初の溶液の量のままで、サンプルとして抜き取る分の減少を考慮しないで実験を進めることが可能となる。このことは、準備し、取扱う反応溶液の量を少なくすること、およびサンプルの「手早い」抜き取りと処理を行わなくてよくなる、という二つ面で実験の簡

易化に大いに役立つものである。

しかし一方、実習実験に用いられる電気伝導度の測定法では、研究用のものよりはるかに簡単で安価ではあるが、白金製の電極を備えたやや複雑な形の、特別に作られたガラス容器を用いて、誤ってこれを破損した場合には代替品の調達に相当の時間と費用を要するという難点があった。

また電気的測定については、いわゆる Wheatstone bridge を用いるのが常法である。このための回路図の概要を第1図に示しておく。図から分るようにこの方法では、目盛り付の可変抵抗を操作して、電導度測定用セルの見かけの抵抗とつり合う点を、検出器の示す信号（普通にはイヤ・フーンに聞える音）が最小となる点を求めることになる。そのため、信号の最小となる点を探している間に、反応の進行に伴って抵抗が変化して行くようなものの場合には、測定に、やはり相当の熟練を必要とする。

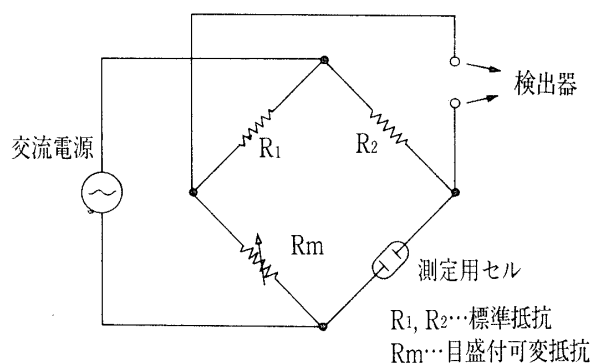
これに対して、近年進歩のいちぢるしい電子技術を採用すれば、簡易な測定用の容器で、しかも反応溶液の電気伝導度に比例する値を、そのままデジタル表示させることが可能である。

今回、上記の目的で組み立てた測定装置では、主要部品として「演算増幅器」（通称、オペアンプ）* を用いた。

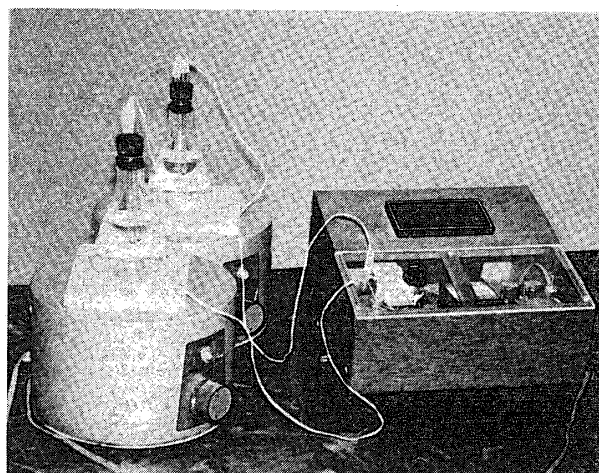
4. 電子回路と測定用セル

測定装置の全体を第2図に示す。反応の容器としては、ごくありふれた100mlの三角フラスコを用い、細い白金線（直径0.3mm）をガラス管の先端を通して熔封したものを電極に用いた。第3図にこのような電気伝導度測定用セルを、第4図に電極の部分を示した。

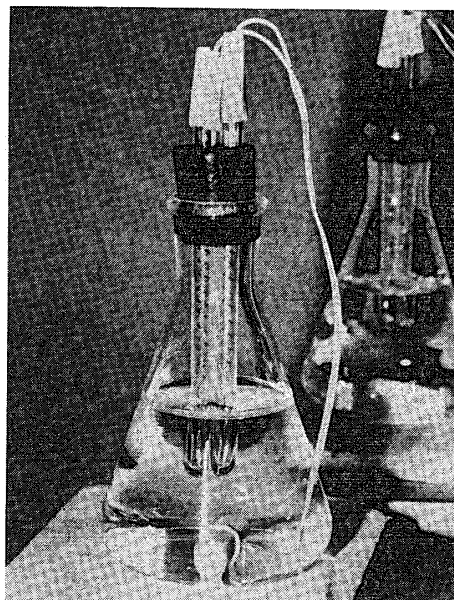
* 電子計算機の開発がアナログ型を主流していた時代に、その主要技術として高性能の増幅器が作られ、演算に用いられた。こうした歴史的な理由から高性能の増幅器は「演算増幅器」と呼ばれるようになった。その後 I. C.（集積回路）化の技術の発展に伴って、この種の増幅器も小型化され、かつ極めて安価なものとなった。日常は原語の operational amplifier を略して「オペアンプ」と称するが、オペアンプの方が常用語化しているので本報でもオペアンプと記すことにする。



第1図 Wheatstone bridge

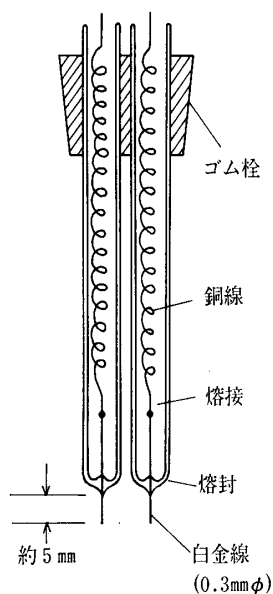


第2図 測定装置の全体



第3図 測定用セル

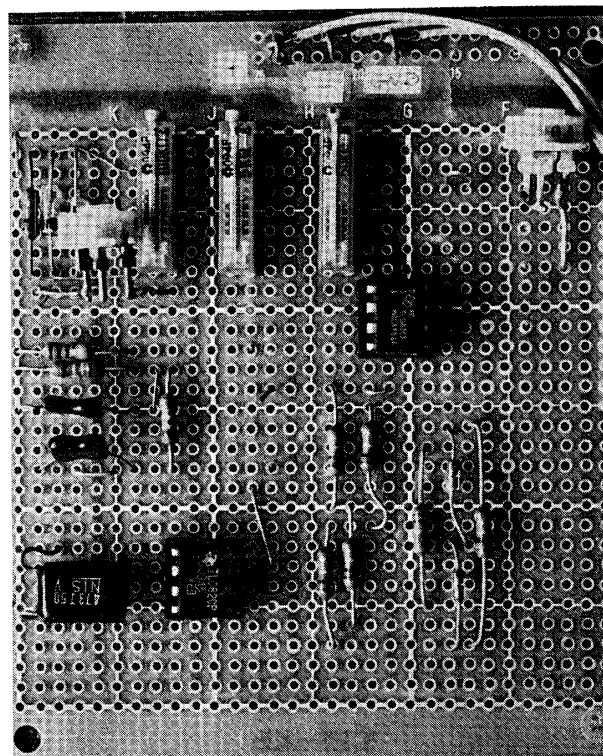
反応溶液を入れる三角フラスコはマグネティック・スターラーの上に、断熱材を敷いた上へのせ、中には攪拌子が入れている。こうすることに



第4図 電極

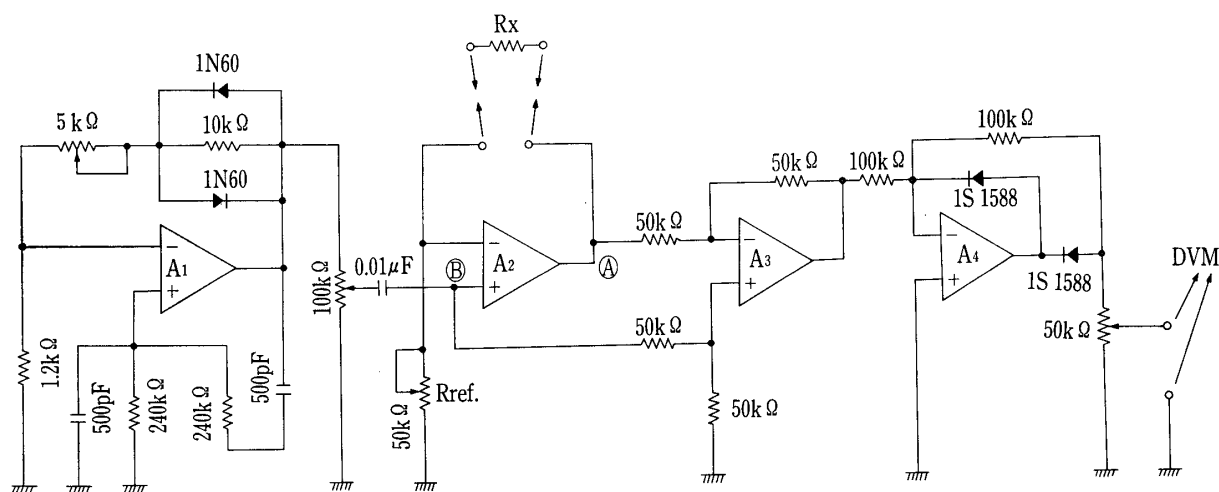
よってスターラーのモーター部分の熱による溶液の温度上昇を防ぎつつ、常時溶液をゆるやかに攪拌しつづけるようにした。また測定回路の方には、切替スイッチをつけて、2個の測定セルのどちらか、あるいは較正用の抵抗の値を測定できるようにした。このため、二つの異なった容器内の反応を平行して測定することができる。

主要な部分となる測定装置は、電源、デジタル表示の電圧計¹⁾と共に手作りの箱に入れた。そのため箱はやや大きなもの(幅約23cm、高さ約10cm、奥行き約19cm)となったが、電気伝導度測定のための回路自身は第5図に見られるように9cm×10cmの基板一枚の上に納まっている。



第5図 測定装置の主要回路部分

測定装置の電子回路を第6図に示す。ここでは配線図の描き方の常法にしたがっているが、図中A₁, A₂等、三角形で表わしてあるのがオペアンプである。実物では1個のチップの中に2個のオペアンプを集積した(dual型の)ものを用いたので、第5図(写真)に見える6mm×9mmの黒い四角いI.C. 2個が、配線図中の4個のオペアンプに相当している。この2個のI.C.としては



第6図 測定装置の電子回路

TL082CP を用いたが、価格的には 1 個 200 円程度のものである。

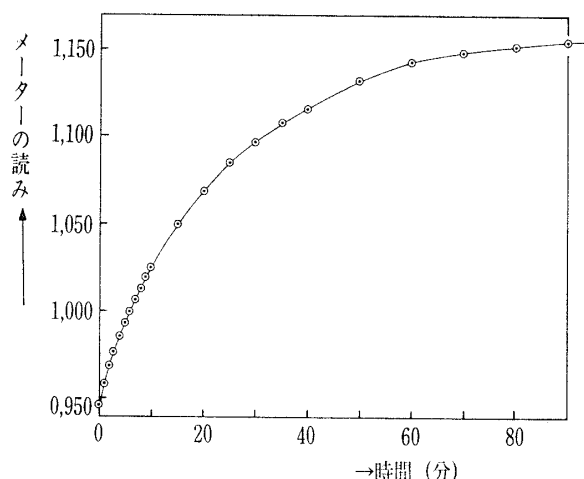
第 6 図で一番左側のオペアンプ (A_1) は、それを取りまく 数個の抵抗、コンデンサー、ダイオードでウィーン・ブリッジ型の発振器を形成している。ここで約 1 KHz の正弦波が発振される。製作した結果、この部分で作られる交波信号は波形も整っていて、出力も十分安定したものであった。

次段のオペアンプ A_2 は、前段で発振された交流信号を可変抵抗を通して適当な大きさの、かつ念のため入れたコンデンサーを経て直流成分を除いた上で受取り、参照する標準の抵抗 R_{ref} と、測定しようとする抵抗 R_x (実際には電気伝導度測定用セルの見かけの抵抗) とを比較して、その比の値を④点と③点との間の交流電圧として示す回路である。

3 番目のオペアンプ A_3 では、2 段目での出力が両端子ともにアースとの間に電位差を生じているので、念のためこの二つの値の電位差を一方の電位をアースと等しくするための減算を行なっている。

電気伝導度測定用のセルの二つの電極の間には(電気分解の効果が出ないように) 正弦波の交流を印加しているので、3 番目のオペアンプの A_3 の回路に現われてくるセルの抵抗に比例する信号電圧もまた交流である。これを最終段のオペアンプ A_4 およびそれに附属する抵抗とダイオードによって整流し、直流信号として最終的にデジタル・ボルトメーター (DVM) に送る。これによって測定用セルの抵抗は、時々刻々 DVM によって数値直読の形で読みとることができる。DVM としては前報¹⁾に紹介したものと同機能の、いわゆる $3\frac{1}{2}$ 型のものを使用したもので、性能的には 0.5 % の精度が出る筈であり、実際に使用した結果も抵抗値測定回路の方から 0.5 % を上まわる誤差が生じている形跡は認められなかった。

これ等の回路は、各段ごととしては、いずれも先例のある、比較的良く使われている回路であり³⁾、ここではそれ等を組み合わせたものであるため回路設計としては問題の少ないものである。



第 7 図 メーターの読みの時間変化

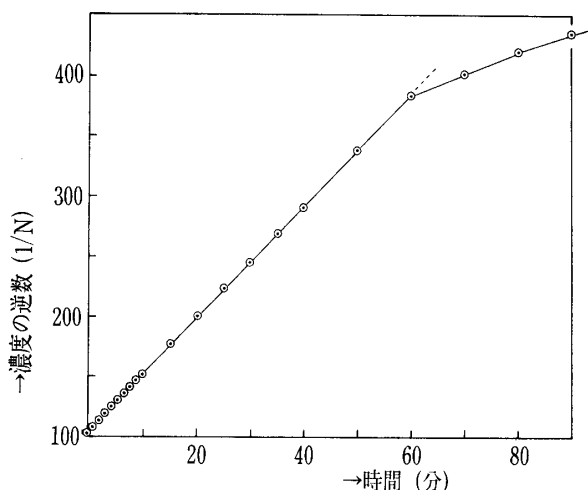
5. 応用の結果

このような測定装置によって得られたデータとして、任意に選んだ学生のレポートによる一例を示しておく。データ自体については、どの学生が実験を行なっても本質的には同質のものとなっているので、煩雑さを避けるために一例を提示するのにとどめる。

第 7 図は、メーターの読みの時間的变化である^{**}。目標としたように、反応の初期から、測定数値が得られ、それらが全て滑らかな曲線の上ののっていることが見られる。ここでは、初めの 10 分間は 1 分おきに、その後は 5 分、後期には 10 分おきの測定となっているが、必要ならば数秒間隔でデータをとることも可能である。しかし何よりも注目して頂きたいことは、予定された時刻ごとに、狂いのない精度で容易にデータが得られることであって、このため測定値のバラツキが学生の実習実験としては驚ろく程少ないことが分る。

ここで得られているメーターの読みの数値は、相対的なものである。これを濃度と関係づけるために、最初に準備するアルカリの量を滴定で、また反応が完了したと考えられる翌日の溶液の電気伝導度 (正しくはその時のメーターの読み) を測

^{**} メーターの読み (デジタルで表示される) は、 OH^- イオンの減少による抵抗の増大を示すため、グラフは時間と共に増大する曲線となる。これを濃度に換算して反応の速度定数を求める作図 (第 8 図) では、式 (4) では右下りになる筈のところ、右上りの直線となるが、その詳細の説明は省略する。



第8図 濃度の逆数の時間変化

定し、これら2点の数値を基準として、メーターの読みを濃度の値に換算する。こうして得られた濃度の値の逆数と時間との関係を第8図に示す。式(4)から期待される如くに大体は一直線上にのることが見られる。ただし、約1時間を経過した頃から、初期の直線と離れてくる。これは実験を簡易化しすぎて、反応容器についての温度の制御までも省いてしまい、終始、室温のままとし、ある程度の時間範囲ならば必要最小限のデータは得られるものと考えたためである。実際には実習に使用する実験室では、実習が行われる午後には西日が入り、日によっては相当の温度変化があり、反応容器を恒温槽に入れなかったことは失敗であった。

このような欠点があるにしても、ほぼ一定温度の条件の満される反応の初期において、正確に予定された時刻ごとに、反応の進行状況を、容易に、誤りや操作のミスによる混乱を生じるおそれなしに測定できるようにし、さらに前述した常用の方法では測定の個数が限られてしまうのに対しては、この方法では任意な数にまで細かくデータを得ることができる等の点で、また得られたデータの整理結果が大部分理論に期待されるように、一直線上に正確にのる点で満足すべきものであった。

6. まとめと問題

この方法は1981年度以来、実習実験の課題の一つに組みこんで実施し、1984年度まで実際に用い

た。学生の実習実験のための測定機器として、マイクロエレクトロニクス部品を用いた、手作りの装置の利用は、十分な機能を示すことは予備実験の段階ですでに確かめられることができていた。しかし、このような機器が化学実験室という多彩な化学薬品を常時使用している環境で満足できる寿命があるか、あるいは保守の手間がどの位かかるかについては相当の不安があった。ところが、前述した4年間(半年の実習期間を前学期ごとに4回)の期間に電子回路関係に生じた故障はなく、発生したのは電源プラグ、あるいは測定セルと装置とを接続するプラグで学生がプラグを持たずにコードを持って抜くためにおきた、コードとプラグ間の接触不良が最も多い故障原因であった。このことは、この種の装置を実習に用いる場合、機器に要求される点、あるいは保守上の留意点を明らかにする上で貴重な経験になったと感じている。

より根本的な問題点は、反応溶液を三角フラスコに入れ、電極を挿入してしまうと、後は単にメーターに表示される数値を時間毎に実験ノートに転記するだけの、簡単すぎる作業になってしまうことである。ここで用いている反応は無色透明な溶液で、反応の進行は人間の五感によっては感知できない。濃度変化の逆数が、時間に対して直線となること(第8図)も、翌日のデータを得て後、計算を行なって初めて分ることであって、実習中に実感がわからない。

測定が簡易化されて、かえって実体への認識が薄くなることは、電子技術を応用する上で(特に実習実験については)留意すべきことであることを知った。この弊害をさけるために、反応速度の実験としては、その後別の発想に基づく手法に転換した。この転換後の手法については別の機会に報告する予定である。

7. おわりに

この実習課題の導入に当っては化学教室の諸氏、特に磯部正良氏のお世話になったことを記して感謝の意を表明する。

また、この実験手法は医学部進学課程の実習実験に限らず、他学部でも十分に利用できるものである。さらに、この装置では電気伝導度測定用セ

ルの両極の間に $1 \sim 2 \text{ V}$ の交流電圧をかけ、セル全体の見かけの抵抗（正しくはインピーダンス）の約 $20 \text{ K}\Omega$ に対して、その変化を相対値として 0.5% の精度で測定している。これと余り条件の異なる用途であるならば、他の電気伝導度の測定を必要とする実験に転用しても便利に使えるものとする。その際 R_{ref} の選択によって数 $\text{M}\Omega$ まで抵抗値の測定が可能となる。ただし、第7図に見られるように本報で扱った実験では、メーターの読みとしては $0.9 \sim 1.2 \text{ V}$ 程度の狭い範囲に押えてあるので、抵抗値とメーターの読みとの間に直線性に問題は生じなかった。しかし、より広い領

域での抵抗値の測定のためには、用いるオペアンプの中、特に抵抗測定の主役を担っている A_2 については、今回のような dual 型のものでなく、I.C. の個数は増えることになるが single 型のものを使用し、入力オフセット電圧の消去回路をつけ加えることが望ましい。

（1986年1月20日受理）

参 考 文 献

- 1) 永松, 埼玉医科大学進学課程紀要, 2 (1981) 27.
- 2) 鮫島, 「物理学実験法」増補版, (1970) 裳華房, p. 397.
- 3) 例えば, 白土, 「オペアンプ回路の手ほどき」(1980) 日本放送出版会.